

## КОНТРОЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ III И V ГРУПП В КРЕМНИИ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Покровский Я. Е.

Показано, что при локальном фотовозбуждении образцов кремния, легированных примесями III или V групп в концентрациях  $10^{16}$ — $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, возможен контроль распределения примесей путем сканирования возбуждающим лучом и регистрации относительной интенсивности донорно-акцепторной люминесценции, пропорциональной произведению концентраций доноров и акцепторов.

При создании некоторых полупроводниковых приборов, например примесных охлаждаемых фотосопротивлений на основе кремния, легированного примесями III или V группы, принципиальное значение имеет отбор исходного материала с заданной концентрацией как доноров  $N_D$ , так и акцепторов  $N_A$  и высокой однородностью их распределения по кремниевой заготовке. При этом обычно легирование основной примесью должно обеспечивать достаточно эффективное поглощение инфракрасного излучения, т. е. лежать в пределах  $10^{16}$ — $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, а концентрация компенсирующих примесей должна быть минимальной. Действительно, при достаточно низких температурах, при которых параметры фотосопротивления определяются интенсивностью оптической генерации носителей заряда тепловым фооновым излучением, токовая фоточувствительность обратно пропорциональна степени компенсации  $K = N_D / (N_A - N_D)$  для дырочного кремния (см., например, [1]). Удовлетворительная чувствительность достигается при  $K \leq 10^{-3}$ — $10^{-4}$ , т. е. при концентрации компенсирующих примесей менее  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Традиционные методы определения концентраций  $N_D$  и  $N_A$  по температурной зависимости постоянной Холла или инфракрасному поглощению [1] являются разрушающими и нелокальными. Анализ спектров люминесценции экситонов, связанных на атомах III и V групп [2] при всей его информативности дает некорректные результаты при концентрациях, превышающих  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Мы полагаем, что использование межпримесной донорно-акцепторной ( $D-A$ ) люминесценции для анализа примесного состава легированного кремния позволяет успешно решить эту задачу.

При низких температурах и собственном фотовозбуждении кремния электроны и дырки захватываются ионизованными донорами и акцепторами и релаксация возбуждения происходит за счет межпримесного туннелирования носителей заряда и их излучательной рекомбинации. Исследования  $D-A$ -люминесценции, выполненные около 20 лет тому назад [3-6], показали, что спектры состоят из фоновых и бесфононных полос, сильно уширенных за счет кулоновского взаимодействия между ионизованными донорами и акцепторами. Спектральное положение полос и их относительная интенсивность определяются химической природой донорно-акцепторных пар. Форма полос при концентрации основной примеси более  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> практически неизменна, поскольку основной вклад в рекомбинацию дают пары, локализованные на расстояниях меньших  $4R_B$  ( $R_B$  — борковский радиус примесей). После рекомбинации ближние пары пополняются за счет прыжковой диффузии электронов с более удаленных доноров и акцепторов. Процесс  $D-A$ -рекомбинации достаточно медлен-

ный и характеризуется временами в пределах  $10^{-2}$ — $10^2$  с. Поэтому даже при относительно слабом собственном фотовозбуждении достигается практически полная оптическая перезарядка доноров и акцепторов, а интегральная интенсивность  $D$ — $A$ -люминесценции насыщается. При насыщении интенсивность люминесценции  $I_{DA} \sim N_D N_A V$ , где  $V$  — возбуждаемый объем кремния, и слабо зависит от химической природы примесей III и V групп и их концентрации. Это обстоятельство было использовано для определения  $N_D N_A$  по интенсивности  $D$ — $A$ -люминесценции.

Для подтверждения справедливости последнего соотношения и изготовления эталонных образцов с известными  $N_A$  и  $N_D$  использовалось нейтронное трансмутационное легирование кремния фосфором [7]. Для этого

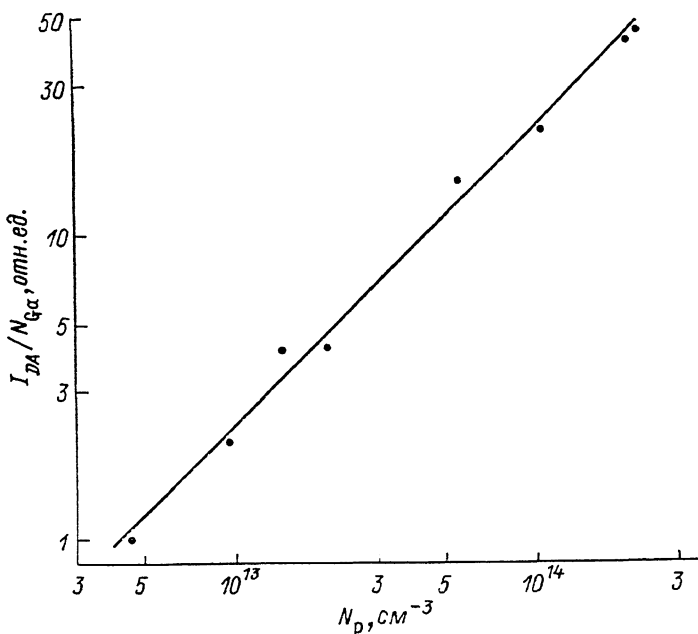


Рис. 1. Зависимость отношения интенсивности  $D$ — $A$ -люминесценции  $I_{DA}$  к концентрации галлия  $N_{Ga}$  от концентрации фосфора  $N_P$ .

однородные слабо компенсированные образцы, легированные галлием или бором в заданной известной концентрации  $N_A$ , подвергались облучению тепловыми нейтронами и последующей термообработке. Концентрация фосфора определялась дозой облучения и контролировалась по изменению проводимости «свидетеля» — образца чистого кремния, подвергнутого идентичным облучению и термообработке. На рис. 1 приведена зависимость отношения интенсивности  $D$ — $A$ -люминесценции  $I_{DA}$  к концентрации галлия  $N_{Ga}$  как функция концентрации фосфора  $N_P$  для ряда образцов, подвергнутых различным дозам нейтронного облучения. Из рисунка видно, что действительно  $I_{DA} \sim N_D N_A$  в широких диапазонах концентраций:  $5 \cdot 10^{12} \leq N_P \leq 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и  $1.5 \cdot 10^{16} \leq N_{Ga} \leq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Аналогичная линейная зависимость была получена и для кремния, легированного бором. Было показано также, что  $I_{DA}$  при насыщении пропорциональна возбуждаемому объему образца.

Возможность определения  $N_D N_A$  в результате единственного измерения  $I_{DA}$  при ее насыщении позволяет судить о распределении концентраций примесей III и V групп в образцах кремния (например, в кремниевых шайбах) путем сканирования узким пучком возбуждающего излучения. При этом нет необходимости производить какие-либо абсолютные измерения интенсивности. Достаточно лишь сравнения  $I_{DA}$  для исследуемого и эталонного образцов с известными  $N_A$  и  $N_D$  при идентичных условиях фотовозбуждения и регистрации люминесценции.

Для сканирования использовался метод противофазной модуляции возбуждающего и рекомбинационного излучения [8], но при локальном фотовозбуждении (рис. 2). Пластина исследуемого кремния и эталонный образец свободно закреплялись в рамке держателя, который мог качаться в гелиевой камере криостата на длинном плече рычага подобно маятнику. Качание по линейному закону осуществлялось с помощью кулачкового механизма, отклонявшего короткое плечо рычага, находившегося вне криостата. Это качание с амплитудой 30 мм (сканирование по строкам) сопровождалось медленным перемещением держателя в вертикальном направлении (сканирование по кадру). На образец фокусировалось охлаждаемым кремниевым конденсором излучение светодиода 3, охлаждавшегося через теплопровод, закрепленный на камере 2. Полоса

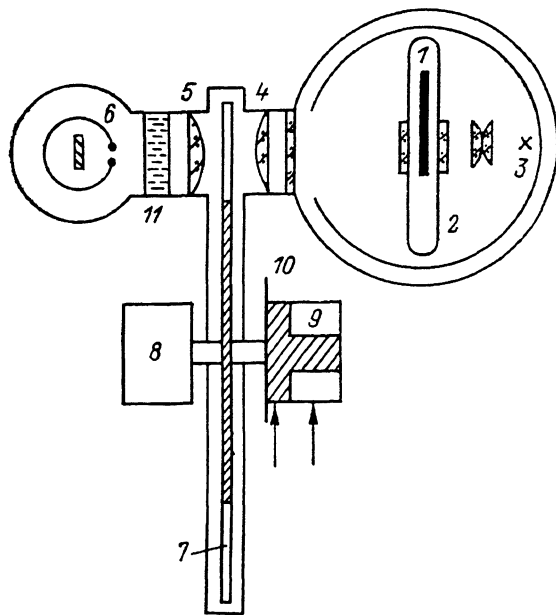
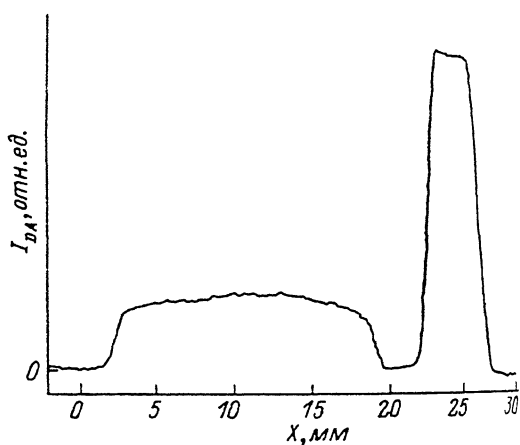


Рис. 2. Схема устройства для исследования  $D-A$ -люминесценции.

1 — держатель с образцами; 2 — гелиевая камера криостата; 3 — светодиод; 4, 5 — кварцевые линзы; 6 — охлаждаемое фотосопротивление; 7 — диск модулятора; 8 — электродвигатель; 9 — коммутатор; 10 — модулятор цепи опорного сигнала.

излучения светодиода при этом лежала в области  $1 \pm 0.01$  мкм, что обеспечивало локальное собственное объемное возбуждение. Рекомбинационное излучение образца фокусировалось кварцевыми линзами 4 и 5 на приемную площадку фотосопротивления 6. В качестве фотосопротивления использовался охлаждаемый жидким азотом монокристалл электронного германия, легированного медью [9]. Для уменьшения воздействия фонового излучения комнатной температуры фотосопротивление помещалось в охлаждаемые стеклянный и металлический

Рис. 3. Строка сканограммы, демонстрирующая распределение интенсивности  $D-A$ -люминесценции  $I_{DA}$  эталонного образца ( $N_{Ga} = 3.7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>,  $N_P = 5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>, справа) и полукруглой кремниевой шайбы ( $N_{Ga} = 1.8 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>,  $N_D = 1.5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>, слева).



экраны с малым отверстием для входа рекомбинационного излучения. В этих условиях чувствительность фотосопротивления все еще ограничивалась фоном комнатной температуры и была весьма высокой. Противофазная модуляция возбуждающего и рекомбинационного излучения достигалась включением светодиода 3 в моменты времени, в которые выходная апертура криостата закрывалась крыльями диска-модулятора 7, вращавшегося мотором 8. Частота модуляции составляла 40 Гц, а ее период был существенно меньше времени релаксации  $D-A$ -люминесценции. Такой способ возбуждения был практически стационарным и вместе с тем исключал попадание на фотосопротивление какого-либо постороннего излучения, кроме  $D-A$ -люминесценции. Синхронизация

зация включения светодиода 3 осуществлялась коммутатором 9, закрепленным на одной оси с диском 7. Распределение интенсивности  $I_{DA}$  для эталонного и исследуемого образцов записывалось двухкоординатным потенциометром в виде сканограммы. Предварительно устанавливалось, что интенсивность фотовозбуждения достаточна для насыщения  $I_{DA}$ .

Для иллюстрации возможностей метода на рис. 3 приведена одна из строк сканограммы (направление X) половины кремниевой пайбы с концентрацией галлия  $1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (слева) и эталонного образца прямоугольной формы. сканограмма представляет собой совокупность таких строк, записанных с шагом 1 мм (направление Y). Толщина эталона и пайбы 1 мм.  $I_{DA}$  пропорциональна отклонению пера потенциометра от «нулевого» уровня для каждой из строк. пространственное разрешение определяется в основном постоянной времени регистрирующей системы, которая на рис. 3 соответствует 1 с и разрешению около 0.3 мм. При этом для сканирования площадки  $30 \times 30$  мм требуется 45 мин. Из рис. 3 по отношению  $I_{DA}$  для пайбы и эталона определена концентрация  $N_D$  в пайбе, поскольку  $N_{Ga}$  для пайбы известна из локальных измерений электропроводности. Среднее значение  $N_D = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

Таким образом, предложенный метод контроля распределения примесей III и V групп в кремнии по интенсивности  $D-A$ -люминесценции является неразрушающим, достаточно чувствительным в области концентраций легирующей примеси  $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и позволяет судить о качестве и однородности кремниевых заготовок достаточно уверенно. При этом картина распределения примесей может быть получена за относительно короткое время.

#### Список литературы

- [1] Sclar N. // Proc. Quant. Electron. 1984. V. 9. P. 149—257.
- [2] Каминский А. С., Колесник Л. И., Лейферов Б. М., Покровский Я. Е. // ЖПС. 1982. Т. 36. С. 745—750.
- [3] Honig A., Enck R. // Rad. Recomb. in Semicond. Paris, 1964. P. 113—118.
- [4] Покровский Я. Е., Свистунова К. И. // ФТТ. 1965. Т. 7. В. 7. С. 1837—1845.
- [5] Каминский А. С., Покровский Я. Е., Свистунова К. И. // Тр. IX Межд. конф. по физике полупроводников. Л., 1969. С. 1146—1150.
- [6] Каминский А. С., Покровский Я. Е. // ФТП. 1969. Т. 3. В. 9. С. 1766—1773.
- [7] Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. М., 1982. 264 с.
- [8] Покровский Я. Е., Свистунова К. И. // ФТТ. 1963. Т. 5. В. 7. С. 1880—1888.
- [9] Каминский А. С., Покровский Я. Е., Потешин С. В. // ПТЭ. 1977. № 3. С. 229—231.

Институт радиотехники и электроники  
АН СССР  
Москва

Получена 9.01.1990  
Принята к печати 17.01.1990